

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-246607

(43)公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 F 2/26		C 0 8 F 2/26	Z
			A
B 2 9 C 67/20		B 2 9 C 67/20	B
C 0 8 F 114/26		C 0 8 F 114/26	
C 0 8 J 3/03	CEW	C 0 8 J 3/12	CEWZ
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願平10-48092	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成10年(1998) 2月27日	(72)発明者	神谷 浩樹 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72)発明者	柏木 王明 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

(54)【発明の名称】 ポリテトラフルオロエチレンを含む水性分散液の製造方法

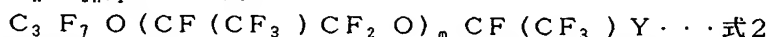
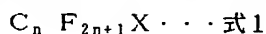
(57)【要約】

【課題】延伸加工により、優れた性質の多孔質体を得るためのファインパウダの製造方法、これにより得られる均一性および強度の高い多孔質体の提供。

【解決手段】界面活性剤として $C_9F_{19}COONH_4$ などを用いてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の水性分散液を製造する。この水性分散液を凝集して得られるPTFEファインパウダを用いてペースト押し出しし、250℃以上で延伸して上記多孔質体を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式1または式2で表される化合物（両式中、 n は8～11の整数、 m は0～2の整数、 X は $-COOM$ または $-SO_3M$ 、 Y は $-COOM$ 、ただし、 M はアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオン。）か



【請求項2】前記界面活性剤が、 $C_9 F_{19} COONH_4$ または $C_3 F_7 OCF(CF_3)CF_2 OCF(CF_3)COONH_4$ である、請求項1記載の製造方法。

【請求項3】請求項1または2記載の製造方法で製造された水性分散液中のポリテトラフルオロエチレンを凝集して得られる粉末状のポリテトラフルオロエチレンファインパウダ。

【請求項4】請求項3記載のファインパウダを用いてペースト押し出し成形した後、その成形体を250℃以上の温度で延伸して得られる多孔質体。

【発明の詳細な説明】

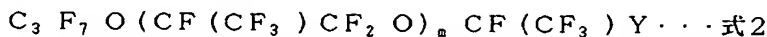
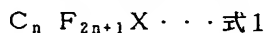
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、テトラフルオロエチレン（以下、TFEという）を含む水性分散液の製造方法に関する。また、二次加工により優れた均一性および強度を有する延伸多孔質体を与えるポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）ファインパウダと、そのファインパウダを用いて得られる延伸多孔質体に関する。

【0002】

【従来の技術】PTFEファインパウダは、一般にTFEを水性媒体中で界面活性剤を使用して重合する、いわゆる乳化重合法によって製造された水性分散液からの凝集により得られる。また、界面活性剤として、一般的には、重合中の分散体粒子の安定性に優れたペルフルオロオクタン酸アンモニウムが用いられている。

【0003】分散体粒子を凝集させて得られるファインパウダは、適当な助剤、例えば、流動パラフィン、ナフ



【0008】また、上記の方法で製造された水性分散液中のPTFEを凝集して得られる粉末状のPTFEファインパウダを提供する。また、上記ファインパウダを用いてペースト押し出し後、250℃以上の温度で延伸して得られる多孔質体を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明では式1で表される化合物（以下、界面活性剤（式1）ともいう）または式2で表される化合物（以下、界面活性剤（式2）ともいう）を界面活性剤として用いることが重要である。

【0010】界面活性剤（式1）において、 n はペルフルオロアルキル基の鎖長を示し、8～11の整数であるが、特に9であることが好ましい。 n が12以上では、

ら選ばれる1種以上の界面活性剤が存在する水性媒体中でテトラフルオロエチレンを重合することを特徴とする、ポリテトラフルオロエチレンを含む水性分散液の製造方法。

【化1】

サ、ホワイトオイルなどとともに押し出しするペースト押し出し成形法により管、棒、フィルムのような成形体を製造し、これを高温にて延伸加工することで、延伸多孔質体を得られることは公知である。しかし、上記界面活性剤を用いて製造されたPTFEファインパウダから得られる延伸多孔質体は、機械特性、均一外観などが劣るという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、二次加工により、優れた性質の延伸多孔質体を得るためのファインパウダを提供し、また、これにより得られる均一性および強度の高い延伸多孔質体を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】発明者らは、TFEの水性分散重合時に用いる界面活性剤、特に疎水的な界面活性剤を用いて製造することにより、二次加工によって得られる多孔質体の性質、特に均一性が向上することを見出した。

【0006】すなわち、本発明は、式1または式2で表される化合物（両式中、 n は8～11の整数、 m は0～2の整数、 X は $-COOM$ または $-SO_3M$ 、 Y は $-COOM$ 、ただし、 M はアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオン。）から選ばれる1種以上の界面活性剤が存在する水性媒体中でTFEを重合することを特徴とする、PTFEを含む水性分散液の製造方法を提供する。

【0007】

【化2】

界面活性剤としての水溶性が低下し、界面活性効果が低く、水性分散液は得られない。 n が7である界面活性剤は通常のTFE重合に用いられるが、 n が7以下の化合物は、特にPTFEの延伸多孔質体の均一性において本発明における界面活性剤に劣る。なお、ペルフルオロアルキル基は直鎖状でも分岐状でもよい。

【0011】 X は界面活性剤（式1）の親水基部分で、 $-COOM$ または $-SO_3M$ であり、 M はナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属イオン、またはアンモニウムイオンであり、好ましくはアンモニウムイオンである。界面活性剤（式1）として、 $C_9 F_{19} COONH_4$ が特に好ましい。

【0012】本発明の界面活性剤（式2）において、 m

は0、1または2であるが、1が好ましい。mが3以上であると水溶性が低下し、界面活性効果が低く、水性分散液は得られない。

【0013】Yは界面活性剤(式2)の親水基部分で、 $-COOM$ であり、Mはナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属イオン、またはアンモニウムイオンであるが、好ましくはアンモニウムイオンである。界面活性剤(式2)として、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ が特に好ましい。なお、 C_3F_7 基は直鎖状であるものが好ましい。

【0014】界面活性剤(式1)は、 $C_nF_{2n+1}COOH$ (n は8~11の整数)にアンモニア水またはアルカリ金属水酸化物を加えて得られる。また、界面活性剤(式2)は、まずヘキサプロピレンオキシド(以下、HFPOという)からKFなどの金属フッ化物の存在下でHFPOダイマー、HFPOトリマー、HFPOテトラマーからなるオリゴマーを合成した後、これをさらに加水分解してカルボン酸を得、次いでアンモニア水またはアルカリ金属水酸化物を加えて得られる。

【0015】本発明において、通常は界面活性剤(式1)および界面活性剤(式2)から選ばれる1種を用いるが、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合は、界面活性剤(式1)の2種以上でも界面活性剤(式2)の2種以上でもよく、界面活性剤(式1)の1種以上と界面活性剤(式2)の1種以上との併用でもよい。さらには、分散体粒子安定化のため、通常使用される、界面活性剤(式1)以外かつ界面活性剤(式2)以外の界面活性剤、例えばペルフルオロオクタン酸アンモニウムなど、を併用してもよい。

【0016】通常、重合開始時に臨界ミセル濃度以下の量の界面活性剤が添加される。本発明では、通常水性媒体として用いる水に対して、界面活性剤(式1)と界面活性剤(式2)との含量で0.2重量%以下添加される。添加量が多いと、アスペクト比の大きい分散体粒子が成生し、分散体粒子の安定性を損なう。また、重合速度が極端に低下しないよう、界面活性剤(式1)と界面活性剤(式2)との含量で0.01重量%以上添加することが好ましい。

【0017】重合の進行とともに分散体粒子径が増大すると分散体は不安定となるため、分散体の安定性を補う観点から、重合途中にアスペクト比の大きい粒子の発生を誘発しない程度に本発明における界面活性剤を追加添加してもよい。追加添加量は水に対して、界面活性剤(式1)と界面活性剤(式2)との含量で0.2重量%を超えてもよい。アスペクト比が極端に大きいと分散体粒子間のからみ合いが発生し、水性分散液がゲル状となり安定な水性分散液が得られにくい。

【0018】本発明により得られるPTFEは、通常的水性分散重合によって製造される。通常、重合温度50~120℃で、重合圧力はTFE自体の圧力である6~

40kg/cm²Gにて行われる。開始剤には、ジコハク酸ペルオキシド、ジグルタル酸ペルオキシドなどのペルオキシドまたは過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩を単独でまたは併用して用いる。また、亜硫酸ナトリウムなどの還元剤と共用しレドックス系にして用いてもよい。

【0019】さらに、重合中に、ヒドロキノン、カテコールなどのラジカル捕捉剤を添加したり、亜硫酸アンモニウムなどのペルオキシドの分解剤を添加するなどして重合中のラジカル濃度を調節することもできる。

【0020】重合は、通常生成PTFE分散体濃度が20~40重量%に達した時点でTFEを系外に放出し攪拌を停止し重合を終了する。次いでPTFEの水性分散液を抜き出した後、分散体を凝集させてPTFE粒子を分離回収する。

【0021】凝集は公知の方法により行える。例えば、水で希釈してPTFE分散体濃度を10~20重量%とした後、激しく攪拌して行う。場合によってはpHを調節してもよく、電解質や水溶性の有機溶剤などの凝集助剤を加えてもよい。適度な攪拌を行うことによって、PTFE分散体が水から分離され、造粒および整粒されたPTFEのファインパウダが得られる。

【0022】乾燥は、通常凝集で得られた湿潤粉末をあまり流動させない状態、好ましくは静置の状態を保ち真空、高周波、熱風などで行う。ファインパウダは小さな剪断力でも簡単にフィブリル化して元の重合終了後の結晶構造の状態を失う性質を有する。特に延伸加工用途において加工性の低下を防止するため、特に高い温度での粉末同士の接触や摩擦は一般にファインパウダに好ましくない。乾燥温度は10~250℃が好ましく、特に100~250℃が好ましい。

【0023】延伸多孔質体は、一般的な方法で製造できる。すなわち、PTFEファインパウダ100gに対して10~50ml程度の潤滑剤を添加し、混合したのち密閉容器内で十分に熟成する。潤滑剤には、例えばソルベントナフサ、ホワイトオイルなどの石油系溶剤、トルオール類、ケトン類、エステル類などの炭化水素系溶剤、シリコンオイル、フッ素オイル、含フッ素化合物などが挙げられ、ファインパウダを濡らし、かつ押し出し後容易に蒸発除去できればよい。

【0024】潤滑剤を添加したファインパウダを、1~50kg/cm²程度の圧力で予備成形したのち、ペースト押し出しする。場合によっては押し出し成形体をカレンダーリング等によってシート化する。

【0025】押し出し時においてファインパウダ粒子の配向を促進することが重要で、押し出し機リダクションレシオ R/R (バレル面積と押し出しダイの面積比)を充分とることが好ましい。すなわち、 $R/R=50\sim800$ 、特に $R/R=80\sim200$ 、で行うのが好ましい。このとき、ペーストにかかる圧力、すなわち、押し

出し圧力は通常100～1000 kg/cm²である。押し出し圧力が小さいほど押し出し成形性が良好であるが、あまりに小さいとファインパウダ粒子の配向が充分でなく、延伸性が低下する。この点から、R/Rが設定される。

【0026】この後、押し出し成形体に含まれる潤滑剤を蒸発除去し、250℃以上の温度にて2～50倍に延伸して好ましい多孔質体を得られる。250℃未満では延伸倍率の小さな多孔質体のみ得られやすく、350℃超ではPTFEが融解するため多孔質体を得られにくい。

【0027】押し出し成形体の延伸は均一に行われることが好ましい。ここでいう均一とは、成形体全体が均等に延伸されることであり、具体的には多孔質体の延伸方向に対する重量分布や孔径分布などが均一であることをいう。

【0028】延伸倍率は特に限定されないが、延伸倍率2倍未満では実質的に多孔構造とならず、50倍超では安定した多孔構造とならず場合によっては延伸時に破断などが起こりやすく、2～50倍程度で行うことが好ましい。また、延伸速度も限定されないが、通常50～1000%/秒で行われる。

【0029】本発明で得られたPTFEの水性分散液は塗料原料として使用でき、ロール、調理器具への塗装、ガラスクロス含浸加工などに使用できる。また、本発明のファインパウダを延伸多孔質体製造以外のペースト押し出し成形用の原料として使用できる。特に、加工された延伸多孔質体は均一性および強度に優れ、耐水性衣料や、工業用品、例えば、バグフィルタ、パッキン、ガasket、その他被覆用途などに有用である。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例(例1～4)および比較例(例5)で説明するが、これに限定されない。なお、得られた重合体の性質は下記の方法で測定した。

(1) 標準比重: 粉末状の重合体の標準比重は、ASTM D1457-69法に従い標準の成形試験試料で置換される水量によって測定した。この標準の成形部品は、成形粉末12.0gを、直径2.86cmの金型において352 kg/cm²の圧力下に2分間保持し予備成形する。ついでこの成形体をオープン中で300℃から380℃まで2℃/分で加熱し、380℃で30分保持し、1℃/分の速度で294℃まで冷却したのちオープンから取り出し23℃にて3時間以上保持したのち測定試料とした。

【0031】また、延伸多孔質体の製造および均一性の評価は、以下の方法に従って行った。

(2) 延伸加工性評価試料の作成: ファインパウダ50gと炭化水素油である押し出し潤滑剤(出光石化製、スーパーゾルFP25)11.8mlを混合し、25℃で1時間以上熟成する。次にシリンダ(内径9.95mm)

m) 付きの押し出しダイ(絞り角度30で内径1mmのオリフィスを有する)に上記混合物を充填し、20kgの負荷をシリンダに挿入したピストンに加え10分保持する。この後ラムスピード100mm/分にて押し出しロッド状物を得る。押し出し後半において圧力が平衡状態になる部分における押し出し物をオープンに入れ180℃にて潤滑剤を蒸発除去する。これを約50mmに切断し、延伸加工用試料とした。

【0032】(3) 延伸多孔質体の作成: 上記試料を恒温槽付きの引張試験器を用い、チャック間距離10mm、温度250℃、引張速度200%/秒にて10倍の長さ(100mm)に延伸した。

【0033】(4) 多孔質体の均一性評価: 延伸前試料(チャック間10mm)の中心にマーキングして延伸し、延伸後試料(100mm)の中心(チャックより50mm)の位置からマーキング位置までのずれの距離(L)mmを測定し、以下の式により均一性(%)の指標とした。値の大きい程均一性が高いことを示す。

【0034】

【数1】均一性(%) = $(100/2 - L) / (100/2) \times 100$

【0035】(5) 延伸ロッドの強度測定: 延伸ロッド5本の破断強度を測定し、その平均値を延伸ロッド1本当たり破断強度(kg)とした。

【0036】[例1] クロロホルムを用い再結晶により精製したペルフルオロデカン酸(C₉F₁₉COOH)49gをイオン交換水140mlに加え懸濁させた。これに29%アンモニア水7.1gを加えアンモニウム塩化した後、水および過剰のアンモニアを留去することにより白色固体のペルフルオロデカン酸アンモニウム(C₉F₁₉COONH₄)50gを得た。

【0037】脱イオン水634g、ペルフルオロデカン酸アンモニウムの0.435g、およびパラフィンワックス7.9gを攪拌機付の1000mlのオートクレーブに仕込み、系内をTFEで置換した。内温を65℃にし、16 kg/cm² GまでTFEで昇圧した。0.5重量%ジコハク酸ペルオキシド水溶液10mlを圧入し、重合を開始した。内圧を維持するようTFEを導入しながら、重合を継続した。TFEを70g添加したところで、0.791gのペルフルオロデカン酸アンモニウムを15mlの水に溶解して圧入し、重合を継続し、TFE250g添加したところで、TFEをバージし、オートクレーブを冷却し重合を停止した。得られた水性分散液の固形分濃度は26.0重量%であった。

【0038】水性分散液の固形分濃度を約10重量%となるように水で希釈した後、機械攪拌によって上記の水性分散重合体を凝集し、水をろ別し、180℃で7時間乾燥して、PTFEファインパウダを得た。得られたPTFEの標準比重は2.172であった。このPTFEファインパウダを用いて、上述の方法に基づき成形し、

均一性、破断強度を評価したところ、均一性指標は94%、破断強度は0.553kgであった。

【0039】[例2] フッ化カリウムの存在化でHFPオリマーからなるオリゴマーを得た後、加水分解してカルボン酸とし、このカルボン酸95gに29%アンモニア水16.8gを加えアンモニウム塩化した後、水および過剰のアンモニアを留去することによりワックス状の $F(CF_2)_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ (以下、界面活性剤1という)96gを得た。

【0040】初期仕込みに用いる界面活性剤を界面活性剤1の0.421gに変更し、TFE70g添加したときに加える界面活性剤も界面活性剤1の0.771gに変更した以外は例1と同様にして重合を行った。得られた水性分散液の固形分濃度は26.7重量%であった。

【0041】上記水性分散液から、例1と同様にしてPTFEファインパウダを得た。得られたPTFEの標準比重は2.167であった。このPTFEファインパウダの均一性指標は94%、破断強度は0.501kgであった。

【0042】[例3] 初期仕込みに用いる界面活性剤をペルフルオロデカン酸アンモニウムの0.435gとし、TFE70g添加したときに加える界面活性剤をペルフルオロオクタン酸アンモニウム($C_7F_{15}COONH_4$)0.644gに変更した以外は例1と同様にして重合を行った。得られた水性分散液の固形分濃度は27.8重量%であった。

【0043】上記水性分散液から、例1と同様にしてPTFEファインパウダを得た。得られたPTFEの標準比重は2.168であった。このPTFEファインパウダの均一性指標は87%であった。

【0044】[例4] 初期仕込みに用いる界面活性剤をペルフルオロドデカン酸アンモニウム($C_{11}F_{23}COONH_4$)の0.478gとし、TFE70g添加したときに加える界面活性剤をペルフルオロオクタン酸アンモニウム0.644gに変更した以外は例1と同様にして重合を行った。ペルフルオロドデカン酸アンモニウムは疎水性が大きいため、PTFE分散体の安定性を損なわないように、TFEを160g添加したところで重合を停止した。得られた水性分散液の固形分濃度は17.2重量%であった。

【0045】上記水性分散液から、例1と同様にしてPTFEファインパウダを得た。得られたPTFEの標準比重は2.163であった。このPTFEファインパウダの均一性指標は89%、破断強度は0.516kgであった。

【0046】[例5] 初期仕込みに用いる界面活性剤をペルフルオロオクタン酸アンモニウム0.354gに変更し、TFE70g添加したときに加える界面活性剤もペルフルオロオクタン酸アンモニウム0.644gに変更した以外は例1と同様にして重合を行った。得られた水性分散液の固形分濃度は27.9重量%であった。

【0047】上記水性分散液から、例1と同様にしてPTFEファインパウダを得た。得られたPTFEの標準比重は2.164であった。このPTFEファインパウダの均一性指標は67%、破断強度は0.430kgであった。

【0048】

【発明の効果】本発明の方法で得られたPTFEファインパウダは、延伸加工により均一性および強度の高い多孔質体を与える。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶		識別記号	FI	
C08J	3/075	CEW	C08J	9/00
	3/12	CEW	B29C	47/00
	9/00	CEW	C08J	3/03
// B29C	47/00			
B29K	27:18			
	105:04			
C08L	27:18			